

発明の名称

感放射性樹脂組成物 (Radiation sensitive resin composition)

発明の背景説明

発明の技術分野

本発明は、g 線、i 線等の紫外線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV等の(超)遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線による微細加工に適した化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物に関する。

従来技術

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 μm以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、0.25 μm以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー(波長248 nm)、ArFエキシマレーザー(波長193 nm)、F₂エキシマレーザー(波長157 nm)、EUV(波長13 nm等)、電子線等が注目されている。

前記短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基

を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という）が数多く提案されている。

化学増幅型感放射線性組成物としては、カルボン酸の *t*-ブチルエステル基またはフェノールの *t*-ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する *t*-ブチルエステル基もしくは *t*-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシ基やフェノール性水酸基からなる酸性基を形成し、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。このような感放射線性樹脂組成物においては、露光により発生する酸が未露光部にまで拡散してしまい、高解像度のレジストが得られないという問題があった。このため、酸拡散抑制剤として、アミン類等の塩基性化合物を用いることが提案されている（例えば、特開平5-127369号公報、特開平6-266111号公報および特開平7-146558号公報を参照）。

ところで、近年の微細化するフォトリソプロセスに用いられる酸発生剤としては、従来のトリアリールスルホニウム塩にかわって、各種放射線に対する透明性がより高く、さらに活性の高いアルキルスルホニウム塩に加え、ヨードニウム塩、スルホンイミド、オキシムスルホネート等が特に注目されている。これらの酸発生剤はトリアリールスルホニウム塩に比べ解像性能等でメリットがある場合が多いが、一般に塩基に対する安定性が低い。そのため、従来酸拡散抑制剤として用いていたトリアルキルアミンや置換されていないイミダゾール等を用いると、レジスト組成物中で酸発生剤を求核的に分解するため、レジスト組成物としての保存安定性が悪くなる。しかしながら、従来の塩基性の低い酸拡散抑制剤では十分な酸拡散抑制効果が得られなかったり、環境中の塩基性物質の影響を受けやすくなり、環境耐性が悪くなったりする。

本発明の課題は、活性放射線、例えば、*g* 線、*i* 線等の紫外線、KrFエキ

シマレーザー、ArFエキシマレーザーもしくはF₂エキシマレーザー、EUVに代表される遠紫外線、もしくは電子線などに感応する化学増幅型レジストとして、解像度および保存安定性に優れる感放射性組成物を提供することにある。

本発明者等は、種々検討した結果、後述する特定の化合物およびこれを用いた樹脂組成物が上記問題を解決することができるものであることを見だし、本発明に到達した。

発明の要旨

本発明によると、上記課題は、第一に、

(A) 下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(A)」ともいう)

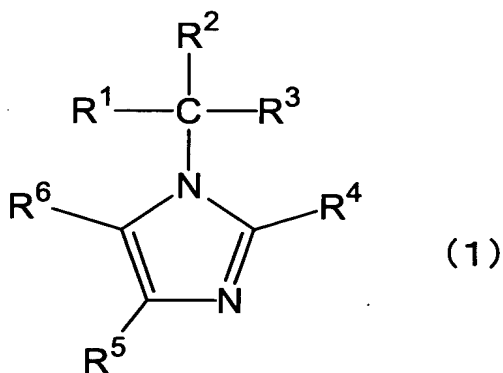
、

(B) 感放射線性酸発生剤(以下「酸発生剤(B)」ともいう)、並びに

(C) 下記(イ)または(ロ)

(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂」ともいう)

(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物により達成される。

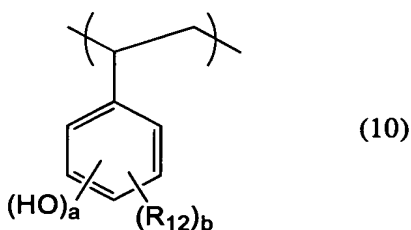


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立に、水素原子、シアノ基、炭素数 1～20 の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素数 3～20 の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素数 2～20 のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 $R_1 \sim R_6$ から選ばれる 2 つが相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環を形成してもよく、これらを介して二量体を形成していてもよい。)

上記ポジ型感放射線性樹脂組成物において、(B) 感放射線性酸発生剤は、好ましくはオニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物およびオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である。

上記ポジ型感放射線性樹脂組成物において、(B) 感放射線性酸発生剤は、更に好ましくは、オニウム塩化合物およびオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である。

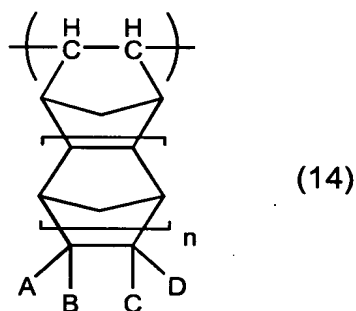
上記ポジ型感放射線性樹脂組成物の 1 つの好ましい態様において、(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂は、下記一般式 (10) で表される繰り返し単位を有する。



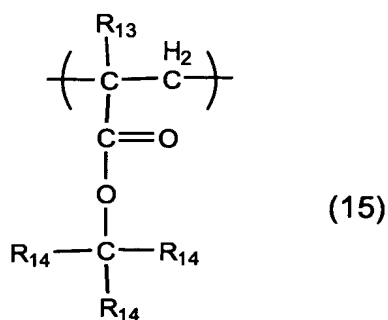
(式中、 R_{12} は水素原子又は一価の有機基を示す。また a および b は 1 から 3 の自然数を表す。)

上記ポジ型感放射線性樹脂組成物の別の好ましい態様において、(C) (イ

）酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であつて、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が下記一般式（14）で表される繰り返し単位および下記一般式（15）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも一種を有する。



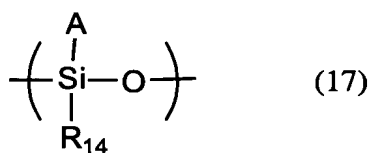
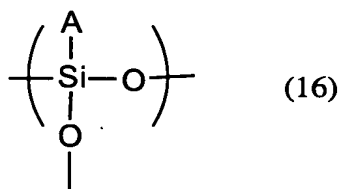
（式中、AおよびBは互いに独立に水素原子または酸解離性基を示し、かつAおよびBの少なくとも1つが酸解離性基であり、DおよびEは互いに独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の1価のアルキル基を示し、nは0～2の整数である。）



（式中、R₁₃は水素原子またはメチル基を示し、各R₁₄は互いに独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか2つのR₁₄が互い

に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに置換されても良い炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの R_{14} が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基である。)

上記ポジ型感放射線性樹脂組成物の更に別の好ましい態様において、(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が下記一般式(16)で表される繰り返し単位および下記一般式(17)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも一種を有する。



(式中、Aは互いに独立に酸解離性基を有する1価の有機基を示し、 R_{14} は置換しても良い炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基を示す。)

本発明によると、上記課題は、第二に、
 (A) 上記式(1)で表される化合物、
 (B) 感放射線性酸発生剤、
 (D) アルカリ可溶性樹脂、並びに
 (E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物
 を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物により達成される。

上記ネガ型感放射線性樹脂組成物において、(B) 感放射線性酸発生剤は、好ましくはオニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物およ

びオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である。

上記ネガ型感放射線性樹脂組成物において、(B) 感放射線性酸発生剤は、更に好ましくは、オニウム塩化合物およびオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である。

図面の簡単な説明

図 1 は合成例 1 で得られた化合物の ^1H -NMR スペクトルを示す。

図 2 は合成例 2 で得られた化合物の ^1H -NMR スペクトルを示す。

発明の詳細な説明

以下、本発明を詳細に説明する。

<化合物 (A)>

本発明における化合物 (A) は、前記一般式 (1) で表される窒素含有化合物からなる。化合物 (A) は、従来の酸拡散抑制剤として用いられているトリアルキルアミン類に比べ塩基性が弱いため、レジスト組成物中で酸発生剤の求核的な反応による分解を抑制出来るが、窒素原子上の水素原子をアルキル基で置換しているため無置換のものに比べ塩基性が増すために、レジスト組成物中で十分な酸拡散抑制効果が得られる。

上記式における $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ が示す、置換しても良い炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*t*-ドデシル基等の炭素数 1 ～

20のアルキル基；

シクロペンチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～20のシクロアルキル基；

フェニル基、トルイル基、ベンジル基、メチルベンジル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基等の炭素数6～20のアリール基；

ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等の炭素数6～20の有橋脂環式炭化水素基等が挙げられる。

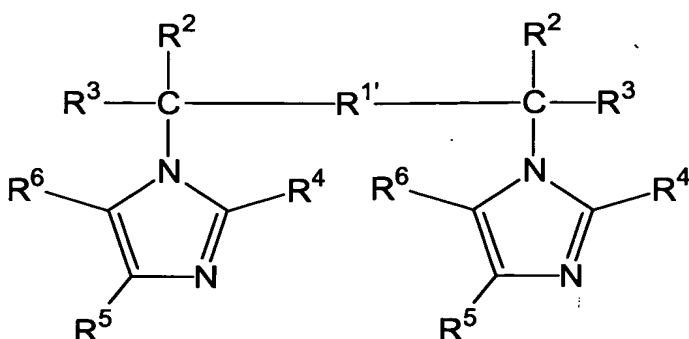
炭素原子数1～20のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基等が挙げられる。

また、上記炭化水素基は置換されていてもよく、この置換基としては、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシカルボニルメトキシ基、エトキシカルボニルメトキシ基、t-ブトキシカルボニルメトキシ基等のアルコキシカルボニルアルコキシ基；フッ素、塩素などのハロゲン原子；フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等のフルオロアルキル基等が挙げられる。

$R_1 \sim R_6$ は、選ばれた2つが結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環を形成してもよい。これは、上記 $R_1 \sim R_6$ のうち選ばれた2つにおいて、各1個の

原子または基が解離して残基を形成し、該残基同士が結合するか、又は該残基が硫黄原子、酸素原子および窒素原子等のヘテロ原子あるいはメチレン基、エチレン基等の2価のアルキル基等の2価の有機基を介して結合することにより、環状構造を形成していてもよいという意味である。具体的な環状構造としては、 $R_1 \sim R_6$ のうち選ばれた2つがメチレン基、エチレン基、プロピレン基、1,2-ジメチルエチレン基、又はカルボニル基等で互いに結合した構造が挙げられる。

また、 $R_1 \sim R_6$ は、これらを介して二量体を形成していてもよい。これは、2つの化合物(A)が、それぞれの $R_1 \sim R_6$ から選ばれる少なくとも1つの基同士が結合することにより、二量体を形成していてもよいという意味である。上記二量体としては、例えば、下記式で表される構造を有する化合物が挙げられる。



(式中、 $R^{1'}$ は、別々の分子に属する2個の R^1 から各1個の原子または基が解離して残基が結合して形成された形である2価の基である。)

化合物(A)の具体例としては、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-ヘキシルイミダゾール、1-ノニルイミダゾール、1-*i*-ブチルイミダゾール、1-*t*-ブチルイミダゾール、1-シクロペンチルイミダゾール、1-シクロヘキシルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-ナフチルイミダゾール、1-アントリルイミダゾール

ール、1-ノルボルニルイミダゾール、1-アダマンチルイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)イミダゾール、1-(3'-ヒドロキシ-n-ブチル)イミダゾール、1-メトキシイミダゾール、1-(2'-メチル-n-プロポキシ)イミダゾール、1-シアノイミダゾール、1-(2'-シアノメチル)イミダゾール、1-メトキシカルボニルイミダゾール、1-エトキシカルボニルエトキシイミダゾール、1-トリフルオロメチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,2,4-トリメチルイミダゾール、1,2,4,5-テトラメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-ブチル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジヘキシルイミダゾール、1-エチル-2-シクロヘキシルイミダゾール、1,2-ジシクロペンチルイミダゾール、1,2,4,5-テトラシクロペンチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジナフチルイミダゾール、1,2-ジノルボルニルイミダゾール、1,2,4-トリアダマンチルイミダゾール、1,2,4,5-テトラエトキシカルボニルイミダゾール、1-シアノ-2-メチルイミダゾール、1-エチル-2-メトキシイミダゾール、1-(tert-ブトキシカルボニルメチル)イミダゾール、1-(2',3'-ジヒドロキシルプロピル)-2-メチルイミダゾール、1,3-ジ(2'-メチル-1'-イミダゾイルメチル)ベンゼン等が挙げられる。中でも好ましいものとしては、1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,2,4-トリメチルイミダゾール、1,2,4,5-テトラメチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-ブチル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-(tert-ブトキシカルボニルメチル)イミダゾール、1-(2',3'-ジヒドロキシルプロピル)-2-メチルイミダゾール、1,3-ジ(2'-メチル-1'-イミダゾイルメチル)ベンゼン等が挙げられる。

本発明において、化合物(A)は、単体もしくは2種類以上の組み合わせ

で用いることができ、後述するその他の酸拡散抑制剤と組み合わせて用いることもできる。

<酸発生剤 (B)>

酸発生剤 (B) としては、①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物、⑥ジスルホニルメタン化合物等を挙げることができる。

以下に、これらの酸発生剤 (B) の例を示す。

①オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（但し、テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、

ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオローｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムピレンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオローｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨード

ニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p -トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム n -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p -トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム n -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム1-ナフタレンスルホネート、4- t -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- t -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、4- t -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4- t -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、4- t -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム p -トルエンスルホネート、4- t -ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4- t -ブチルフェニル・ジフ

フェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム n-オクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウム p-トルエンスルホネート

シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウム トリ

フルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシー-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシー-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、

4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、

4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、

4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、

4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタ

ンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(2-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒド

ロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-t-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(

2-テトラヒドロフラニルオキシ) - 1-ナフチルテトラヒドロ
 チオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、
 4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ) - 1-ナフチルテトラ
 ヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(
 2-テトラヒドロピラニルオキシ) - 1-ナフチルテトラヒドロ
 チオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-(
 2-テトラヒドロピラニルオキシ) - 1-ナフチルテトラヒドロ
 チオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、
 4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウム
 トリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナ
 フチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタン
 スルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロ
 チオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、
 1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウム
 トリフルオロメタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセト
 メチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタン
 スルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロ
 チオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、
 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒド
 ロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,
 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェ
 ニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-
 ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニ
 ウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

等を挙げることができる。

②スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスル

ホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

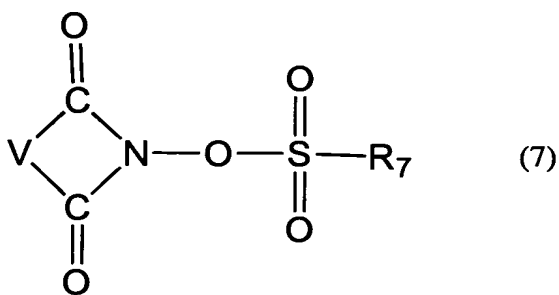
スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げるができる。

③スルホン酸エステル化合物：

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げるができる。

スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス（トリフルオロメタンスルホネート）、ピロガロールトリス（ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート）、ピロガロールトリス（メタンスルホネート）、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾインn-オクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾインn-ドデカンスルホネート等を挙げるができる。④スルホンイミド化合物：

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式（7）



（式中、Vはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、 R_7 はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。）

で表される化合物を挙げることができる。

スルホンイミド化合物の具体例としては、

N-（トリフルオロメタンスルホンオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメタンスルホンオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメタンスルホンオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメタンスルホンオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメタンスルホンオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメタンスルホンオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメタンスルホンオキシ）ナフチルイミド、

N-（10-カンファースルホンオキシ）スクシンイミド、N-（10-カンファースルホンオキシ）フタルイミド、N-（10-カンファースルホンオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（10-カンファースルホンオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（10-カンファースルホンオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（10-カンファースルホンオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（10-カンファースルホンオキシ）ナフチルイミド、

N-（p-トルエンスルホンオキシ）スクシンイミド、N-（p-トルエンスルホンオキシ）フタルイミド、N-（p-トルエンスルホンオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（p-トルエンスルホンオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（p-トルエンスルホンオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（p-トルエンスルホンオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド

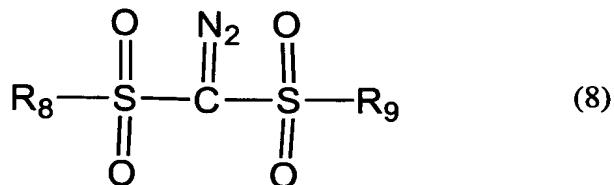
、N-(p-トルエンスルホンイルオキシ)ナフチルイミド、
 N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)スクシンイミド、
 N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)フタルイミド、N-
 -(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)ジフェニルマレイミ
 ド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)ビスクロ [2.
 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリ
 フルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)-7-オキサビスクロ [2. 2.
 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオ
 ロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5,
 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベ
 ンゼンスルホンイルオキシ)ナフチルイミド、
 N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)スクシンイミド、
 N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)フタルイミド、N-
 -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)ジフェニルマレイミ
 ド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)ビスクロ [2.
 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリ
 フルオロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)-7-オキサビスクロ [2. 2.
 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオ
 ロメチルベンゼンスルホンイルオキシ)ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5,
 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベ
 ンゼンスルホンイルオキシ)ナフチルイミド、
 N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホンイルオキシ)スクシンイミド、N-(
 ノナフルオロ-n-ブタンスルホンイルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフル
 オロ-n-ブタンスルホンイルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフル
 オロ-n-ブタンスルホンイルオキシ)ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エ
 ン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニ
 ルオキシ)-7-オキサビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-

ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N- {（5-メチル-5-カルボキシメタンビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプター2-イル）スルホニルオキシ} スクシンイミド

等を挙げることができる。

⑤ジアゾメタン化合物：

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式（8）



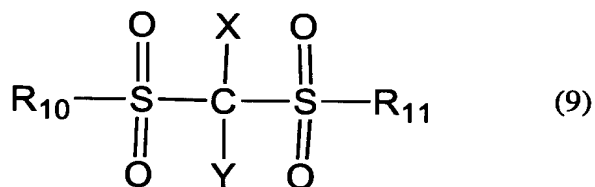
(式中、 R_8 および R_9 は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の 1 価の基を示す。)

で表される化合物を挙げることができる。

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メタンスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキサンスルホニル-1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエタンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げるができる。

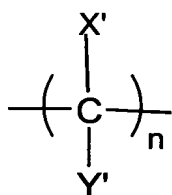
⑥ジスルホニルメタン化合物：

ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記式 (9)



(式中、 R_{10} および R_{11} は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子

を有する1価の他の有機基を示し、XおよびYは相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の1価の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつXおよびYの少なくとも一方がアリール基であるか、もしくはXとYが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、もしくはXとYが相互に連結して下記式



(但し、X' およびY' は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、もしくは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したX' とY' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在するX' およびY' はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、nは2～10の整数である。)

で表される基を形成している。)

で表される化合物を挙げることができる。

酸発生剤 (B) としては、①オニウム塩化合物および④スルホンイミド化合物が好ましく、特に、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス

(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム *p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロメチルベンゼンスルホネート、*N*-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、*N*-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、*N*-(10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、*N*-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドおよび *N*-{(5-メチル-5-カルボキシメタンビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-イル) スルホニルオキシ} スクシンイミドの群から選ばれる少なくとも 1 種を用いるのが好ましい。

<酸解離性基含有樹脂>

本発明に用いられる酸解離性基含有樹脂は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の 1 種以上の酸性官能基を含有する樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる 1 種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の 50% 以上が現像後に残存する性質を意味する。

酸解離性基含有樹脂における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル

基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、4-ブロモベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げるすることができる。

また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げるすることができる。

また、前記1-置換-n-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-n-プロピル基、1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げるすることができる。

また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec

ーブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリー-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリー-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリー-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリー-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、

フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホン基、メシル基等を挙げることができる。

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

酸解離性基含有樹脂中における酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10～100%、さらに好ましくは15～100%である。

酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入する方法のほか、酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合により1種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、（共）重合する方法、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分を、場合により1種以上の他の重縮合成分と共に、（共）重縮合する方法等によって製造することができる。

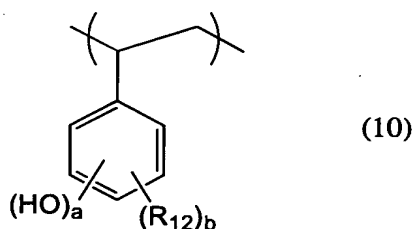
酸解離性基含有樹脂を製造する際の酸解離性基を有する重合性不飽和単量体

の(共)重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤もしくは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができ、また酸解離性基を有する重縮合成分の(共)縮合は、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「 M_w 」という。)は、好ましくは1,000~500,000、さらに好ましくは3,000~300,000である。

また、樹脂の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算数分子量(以下、「 M_n 」という。)との比(M_w/M_n)は、通常、1~10、好ましくは1~5である。

KrFエキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記式(10)で表される繰り返し単位および酸解離性基を有する繰り返し単位を含むアルカリ不(難)溶性樹脂(以下、「樹脂(C1)」ともいう)が好ましい。樹脂(C1)は、 F_2 エキシマレーザー、電子線等を用いる感放射線性樹脂組成物にも好適に用いることができる。



(式中、 R_{12} は水素原子又は一価の有機基を示す。またaおよびbは1から3

の自然数を表す。)

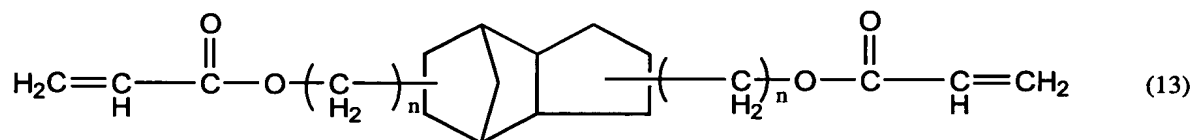
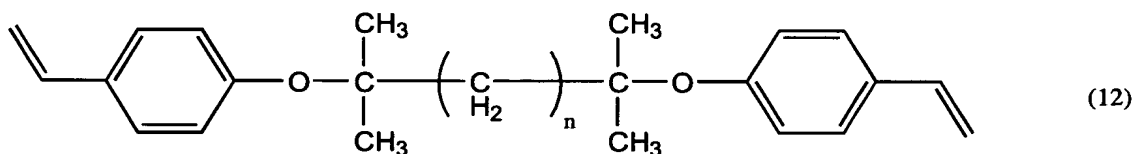
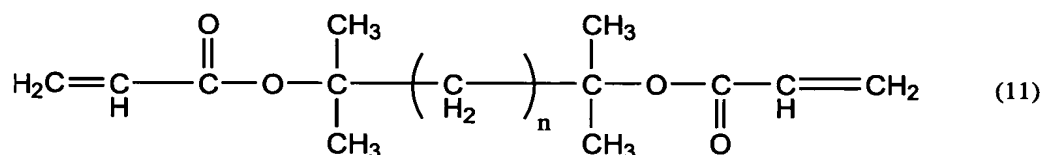
上記式(10)で表される繰り返し単位としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチルヒドロキシスチレン、3-メチル4-ヒドロキシスチレン、2-メチル4-ヒドロキシスチレン、2-メチル3-ヒドロキシスチレン、4-メチル3-ヒドロキシスチレン、5-メチル3-ヒドロキシスチレン、3,4ジヒドロキシスチレン、2,4,6-トリヒドロキシスチレン等の非芳香族二重結合が開裂した単位が挙げられる。これらのうち、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチルヒドロキシスチレン等の非芳香族二重結合が開裂した単位が好ましい。

酸解離性基を含む繰り返し単位としては、上記繰り返し単位のフェノール性水酸基もしくはカルボキシル基を、上述した酸解離性基で保護した繰り返し単位を挙げることができる。

樹脂(C1)における他の繰り返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、4-t-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、4-(2'-t-ブトキシカルボニルエチルオキシ)スチレン、4-テトラヒドロフラニルオキシスチレン、4-テトラヒドロピラニルオキシスチレン等のビニル芳香族化合物；

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブ

ロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフラニル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェネチル、下記式(11)～(13)で表される単量体等の(メタ) アクリル酸エステル類；



(式中、nは1以上6以下の自然数を表す。)

(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類；

(メタ) アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸3-カルボキシプロピル等の不飽和カルボン酸のカルボキシアルキルエステル類；

(メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル

、マレインニトリル、フマルニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド等の不飽和アミド化合物；

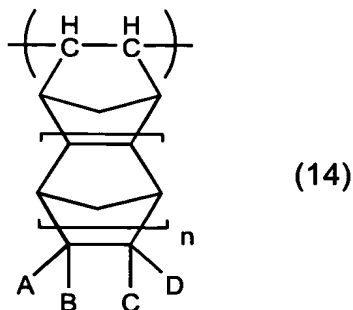
マレイミド、N－フェニルマレイミド、N－シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物；

N－ビニル－ ϵ －カプロラクタム、N－ビニルピロリドン、2－ビニルピリジン、3－ビニルピリジン、4－ビニルピリジン、2－ビニルイミダゾール、4－ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物

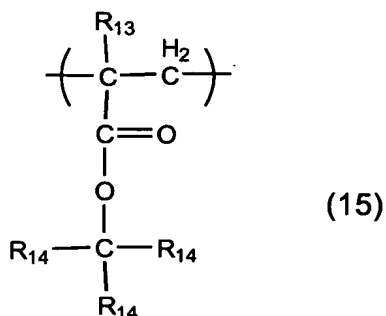
等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

これらの他の繰返し単位のうち、スチレン、 α －メチルスチレン、4－*t*－ブトキシスチレン、4－*t*－ブトキシカルボニルオキシスチレン、4－*t*－ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン、4－（2’－*t*－ブトキシカルボニルエチルオキシ）スチレン、（メタ）アクリル酸*t*－ブチル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、前記式（11）および（12）で表される単量体等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

A r F エキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式（14）で表される繰返し単位および下記一般式（15）で表される繰返し単位から選ばれる少なくとも一種を有するアルカリ不（難）溶性樹脂（以下、「樹脂（C2）」ともいう）が好ましい。樹脂（C2）は、F₂ エキシマレーザー、電子線等を用いる感放射線性樹脂組成物にも好適に用いることができる。



(式中、AおよびBは互いに独立に水素原子または酸解離性基を示し、かつAおよびBの少なくとも1つが酸解離性基であり、DおよびEは互いに独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の1価のアルキル基を示し、nは0～2の整数である。)

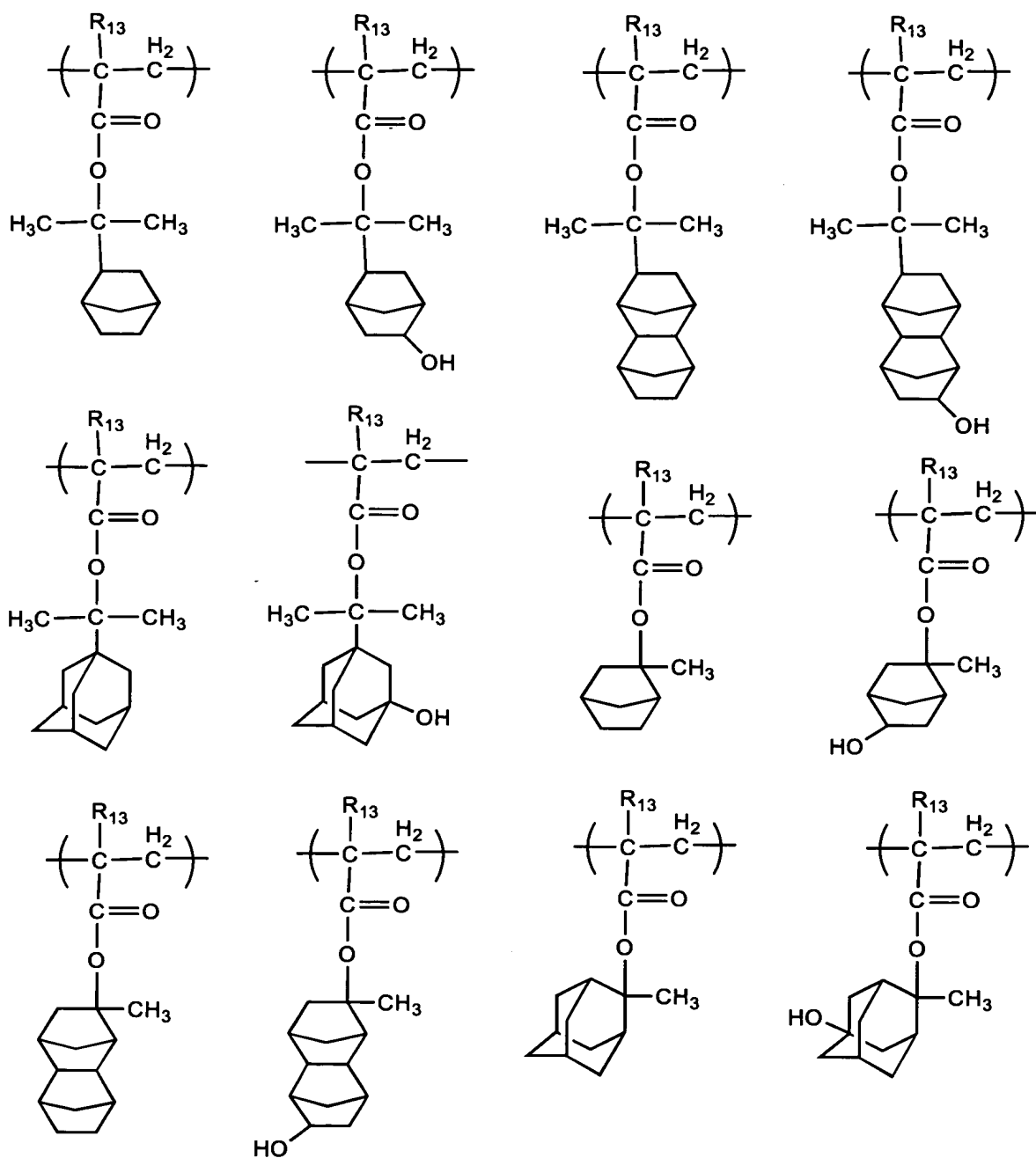


(式中、 R_{13} は水素原子またはメチル基を示し、各 R_{14} は互いに独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか2つの R_{14} が互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに置換されても良い炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの R_{14} が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基である。)

上記一般式(14)で表される繰り返し単位としては、5-*t*-ブトキシカ

ルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (4-*t*-ブチルシ
 クロヘキシルオキシ) カルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5- (1-エトキシエトキシ) カルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-
 エン、5- (1-シクロヘキシルオキシエトキシ) カルボニルビシクロ [2
 . 2. 1] ヘプト-2-エン、5-*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニ
 ルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフラニルオキ
 シカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロピ
 ラニルオキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-*t*-
 ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3
 -エン、8- (4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシ) カルボニルテトラシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8- (1-エトキシエ
 トキシ) カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3
 -エン、8- (1-シクロヘキシルオキシエトキシ) カルボニルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-*t*-ブトキシカルボ
 ニルメトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ
 -3-エン、8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-テトラヒドロピラニルオキ
 シカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン
 等のノルボルネン環の二重結合が開裂した単位が挙げられる。

上記一般式 (15) で表される繰り返し単位としては、*t*-ブトキシカルボ
 ニル (メタ) アクリレートに由来する繰り返し単位や、下記式で表される繰り
 返し単位が好ましいものとして挙げられる。

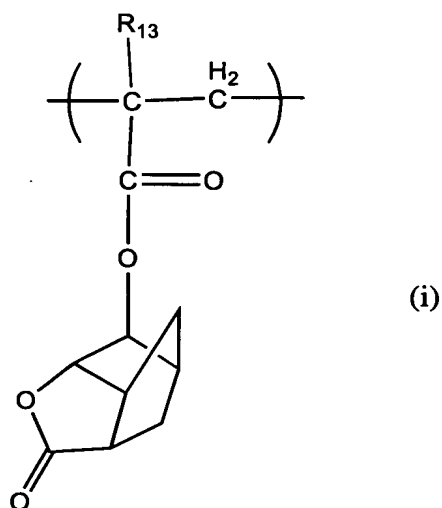


(式中、 R_{13} は、水素原子またはメチル基である。)

樹脂 (C 2) における他の繰返し単位としては、例えば、ノルボルネン (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー 2 - エン)、5 - メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー 2 - エン、5 - エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー 2 - エン、

5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エンなどのノルボルネン骨格を有する単量体；
無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物；

樹脂 (C 1) における他の繰り返し単位として上述した (メタ) アクリル酸エステルその他、下記式 (i) で表される (メタ) アクリル酸エステル等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。

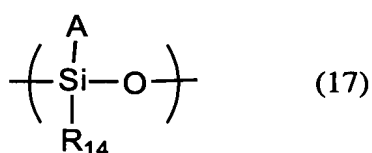
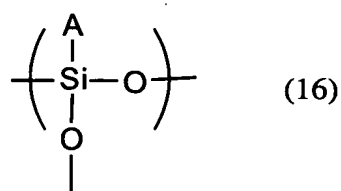


(式中、R₁₃は、水素原子またはメチル基である。)

特に、上記一般式 (1 4) で表される繰り返し単位を有する樹脂 (C 2) は、他の繰り返し単位として無水マレイン酸由来の繰り返し単位を有するものであることが好ましい。

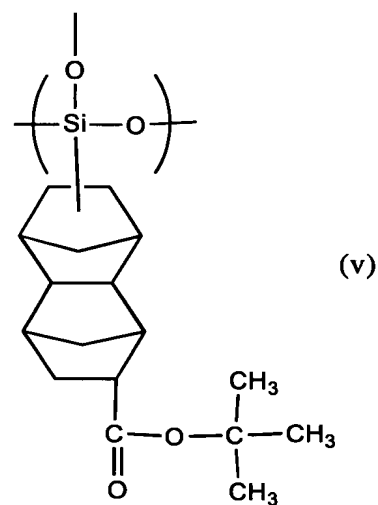
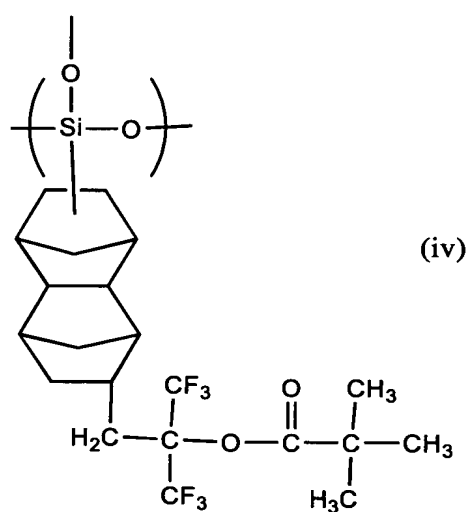
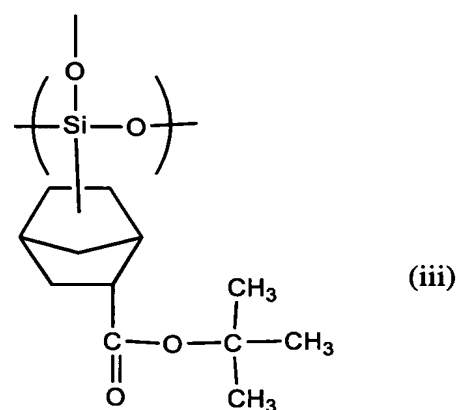
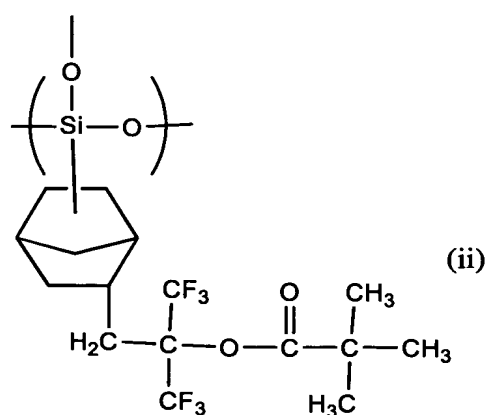
F₂ エキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられ

る酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式（１６）で表される繰り返し単位および下記一般式（１７）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも一種を有するアルカリ不（難）溶性のポリシロキサン（以下、「樹脂（Ｃ３）」ともいう）が好ましい。樹脂（Ｃ３）は、ＡｒＦエキシマレーザー、電子線等を用いる感放射線性樹脂組成物にも好適に用いることができる。



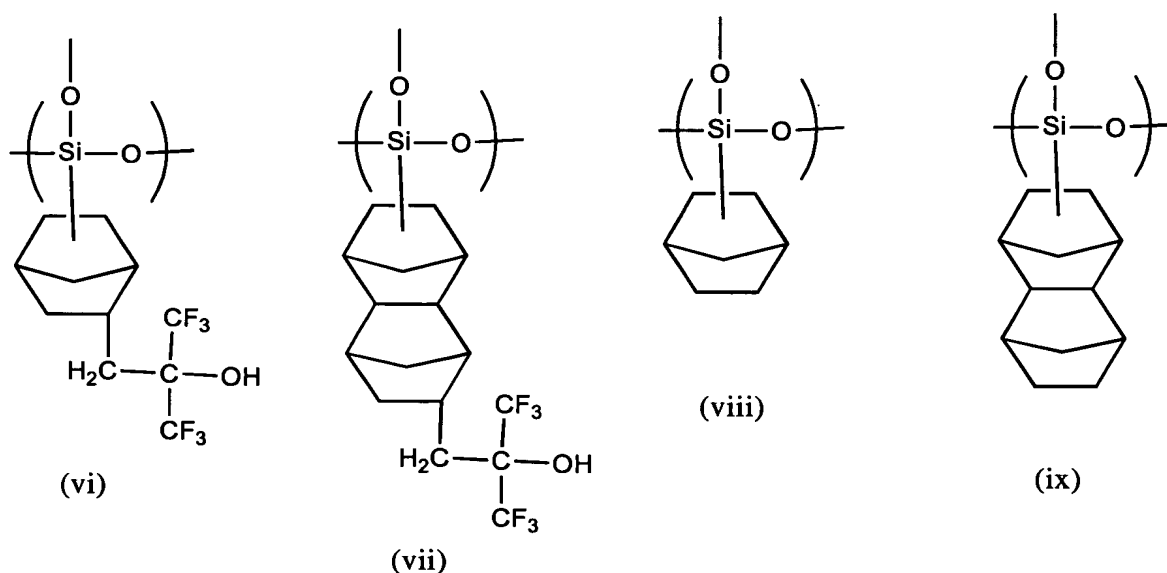
（式中、Ａは互いに独立に酸解離性基を有する１価の有機基を示し、 R_{14} は置換しても良い炭素数１～２０の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基を示す。）

上記一般式（１６）および（１７）におけるＡとしては、シクロアルキル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基等の脂環式炭化水素基や、当該脂環式炭化水素基のハロゲン化物、ハロゲン化芳香族炭化水素基を有する基が好ましい。特に、上記式（１６）で表される繰り返し単位が好ましく、特に好ましい具体例としては、下記式（ii）～（v）で表される繰り返し単位を挙げることができる。



樹脂（C 3）における他の繰返し単位としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシランを加水分解させた構造を有する繰返し単位；

下記式（vi）～（ix）で表される繰返し単位等を好ましいものとして挙げる
ことができる。



樹脂（C 3）は、酸解離性基を含有するシラン化合物を共縮合させるか、ポリシロキサンに酸解離性基を導入することにより得られる。酸解離性基を含有するシラン化合物を共縮合させる場合には、触媒として、酸性触媒を用いることが好ましい。特に、シラン化合物を酸性触媒の存在下で重縮合させた後、塩基性触媒を加えてさらに反応させることが好ましい。

上記酸性触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機酸類；蟻酸、酢酸、*n*-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、クエン酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類を挙げることができる。これらのうち、塩酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

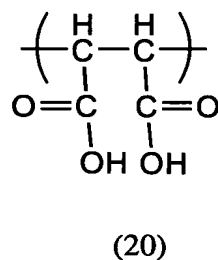
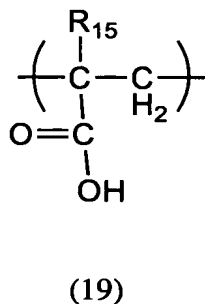
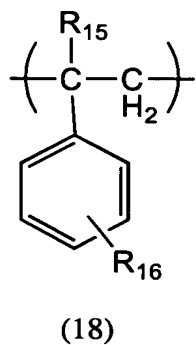
また、上記塩基性触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、トリー*n*-プロピルアミン、トリー*n*-ブチルアミン、ピリジン等の有

機塩基類を挙げることができる。

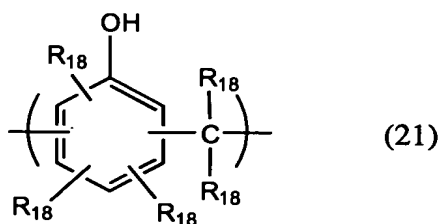
<アルカリ可溶性樹脂>

本発明の（Ｃ）（ロ）成分および（Ｄ）成分として使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を１種以上有する、アルカリ現像液に可溶性樹脂である。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、下記式（１８）～（２０）で表される繰返し単位を１種以上有する付加重合系樹脂、下記式（２１）で表される繰返し単位を１種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。



（式中、 R_{15} は水素原子またはメチル基を示し、 R_{16} は水酸基、カルボキシル基、 $-\text{R}_{17}\text{COOH}$ 、 $-\text{OR}_{17}\text{COOH}$ 、 $-\text{OCOR}_{17}\text{COOH}$ または $-\text{COOR}_{17}\text{COOH}$ （但し、 R_{17} は $-(\text{CH}_2)_g-$ を示し、 g は１～４の整数である。）を示す。）



(式中、各 R_{18} は相互に独立に水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。)

アルカリ可溶性樹脂が付加重合系樹脂の場合、前記式 (18) ～ (20) で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1 種以上の他の繰返し単位をさらに有することもできる。

このような他の繰返し単位としては、例えば、上述した樹脂 (C1) における他の繰返し単位等を挙げることができる。

前記付加重合系樹脂は、例えば式 (18) ～ (20) で表される繰返し単位に対応する単量体を、場合により前記他の繰返し単位を形成する単量体と共に、(共) 重合することにより製造することができる。

これらの (共) 重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。

また、アルカリ可溶性樹脂が重縮合系樹脂の場合、前記式 (21) で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1 種以上の他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような重縮合系樹脂は、式 (21) で表される繰返し単位に対応するフェノール類とアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成する重縮合成分と共に、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で (共) 重縮合することによって製造することができる。

前記フェノール類としては、例えば、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリ

メチルフェノール、3，4，5－トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

アルカリ可溶性樹脂中の式（18）～（21）で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10～100モル%、さらに好ましくは20～100モル%である。

アルカリ可溶性樹脂は、式（18）、式（21）等で表されるような炭素－炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式（18）、式（21）等で表される繰返し単位中に含まれる炭素－炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像液による現像性が低下するおそれがある。

本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ（p－ヒドロキシスチレン）、p－ヒドロキシスチレン／p－ヒドロキシ－ α －メチルスチレン共重合体、p－ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性樹脂のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1，000～150，000、さらに好ましくは3，000～100，000である。

上記アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

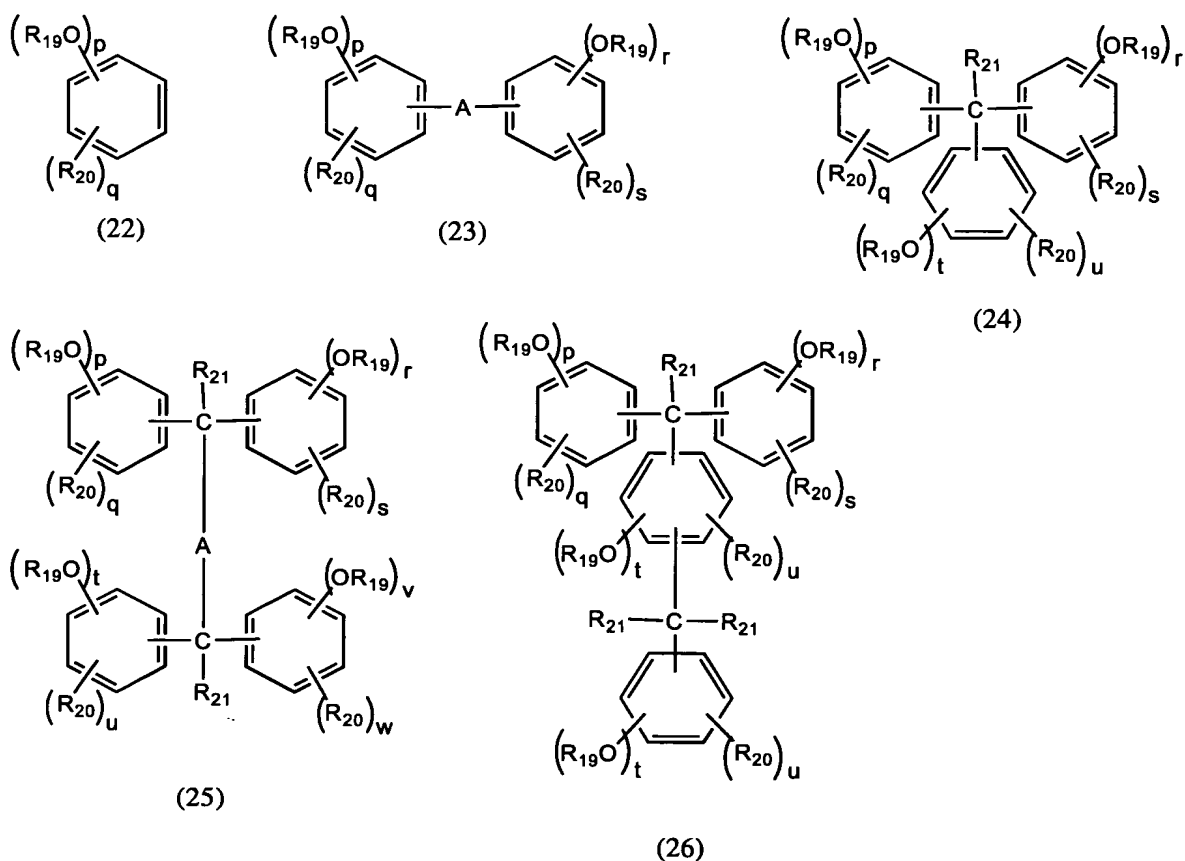
<アルカリ溶解性制御剤>

本発明で用いられるアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性

水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物を挙げることができる。

このような酸解離性基としては、例えば、上記酸解離性基含有樹脂について例示した、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。

アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(22)～(26)で表される化合物等を挙げることができる。



(式中、 R_{19} は互いに独立に酸解離性置換基を示し、 R_{20} は互いに独立に、炭

炭素数 1～4 のアルキル基、フェニル基または 1-ナフチル基を示し、 R_{21} は水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 A は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R_{22})(R_{23})-$ (但し、 R_{22} および R_{23} は互いに独立に水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～11 のアシル基、フェニル基もしくは 1-ナフチル基を示す。) または置換されても良いフェニレン基を示し、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w はそれぞれ 0 以上の整数 (但し、式 (22) においては p は 1 以上の整数) である。)

また、高分子のアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができる。

< 架橋剤 (E) >

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において使用される架橋剤としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する 1 種以上の官能基 (以下、「架橋性官能基」という。) を有する化合物を挙げることができる。

上記架橋性官能基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等を挙げることができる。

上記架橋性官能基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノール A 系エポキシ化合物、ビスフェノール F 系エポキシ化合物、ビスフェノール S 系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ (ヒドロキシスチレン) 系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラ

ミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

これらの架橋性官能基を有する化合物のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物（例えばヘキサメトキシメチルメラミン等）、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL 300、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 305（三井サイアナミッド（株）製）等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL 1174（三井サイアナミッド（株）製）等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290（三和ケミカル（株）製）等の商品名で、それぞれ市販されている。

架橋剤としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を前記架橋性官能基で置換して、架橋剤としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸性官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、また60モル%を超えると、露光部

の現像性が低下する傾向がある。

本発明における架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、例えば、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合は、レジストの所望の特性に応じて変わるが、好ましい配合割合は、以下のとおりである。

まず、ポジ型感放射線性樹脂組成物において、化合物（A）の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.001～15重量部、さらに好ましくは0.001～10重量部、特に好ましくは0.005～5重量部である。この場合、化合物（A）の配合量が0.001重量部未満では、本発明の効果が十分得られない場合があり、一方15重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

また、酸発生剤（B）の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.01～70重量部、さらに好ましくは0.1～50重量部、特に好ましくは0.5～20重量部である。この場合、酸発生剤（B）の配合量が0.01重量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

また、アルカリ溶解性制御剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは5～150重量部、さらに好ましくは5～100重量部、特に好ましくは5～50重量部である。この場合、アルカリ溶解性制御剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方150重量部を超えると、膜面荒れや膜強度の低下を来しやすくなる傾向がある。

次に、ネガ型感放射線性樹脂組成物において、化合物（A）の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.001～15重量部、

さらに好ましくは0.001～10重量部、特に好ましくは0.005～5重量部である。この場合、化合物（A）の配合量が0.001重量部未満では、本発明の効果が十分得られない場合があり、一方15重量部を超えると、感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

また、酸発生剤（B）の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは0.01～70重量部、さらに好ましくは0.1～50重量部、特に好ましくは0.5～20重量部である。この場合、酸発生剤（B）の配合量が0.01重量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

また、架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、好ましくは5～95重量部、さらに好ましくは15～85重量部、特に好ましくは20～75重量部である。この場合、架橋剤の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、露光部の現像性が低下する傾向がある。

<添加剤>

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、化合物（A）以外の酸拡散制御剤（以下、「他の酸拡散制御剤」という。）、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。また、酸解離性基含有樹脂を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらに前記アルカリ可溶性樹脂および／またはアルカリ溶解性制御剤を配合することもできる。

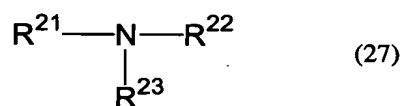
[他の酸拡散制御剤]

本発明においては、さらに、露光により酸発生剤（B）あるいは他の酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

このような酸拡散制御剤を使用することにより、レジストとして解像度が向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（27）



〔式（27）において、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は独立に水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体（以下、「含窒素化合物（III）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

含窒素化合物（I）としては、例えば、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ- n -ブチルアミン、ジ- n -ペンチルアミン、ジ- n -ヘキシルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジ- n -ノニルアミン、ジ- n -デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、 N -メチルアニリン、 N 、 N -ジメチ

ルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

含窒素化合物 (II) としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラキス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラキス (2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ジアミノジフェニルアミン、2, 2' -ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2- (3-アミノフェニル) -2- (4-アミノフェニル) プロパン、2- (4-アミノフェニル) -2- (3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (4-アミノフェニル) -2- (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 4-ビス [1- (4-アミノフェニル) -1-メチルエチル] ベンゼン、1, 3-ビス [1- (4-アミノフェニル) -1-メチルエチル] ベンゼン等を挙げることができる。

含窒素化合物 (III) としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン等を挙げることができる。

これら含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（I）、含窒素複素環式化合物等が好ましい。また、含窒素化合物（I）の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環式化合物の中では、イミダゾール類が特に好ましい。

前記酸拡散制御剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、好ましくは15重量部以下、さらに好ましくは0.001～10重量部、特に好ましくは0.005～5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下する恐れがある。

〔界面活性剤〕

前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現

像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である。

前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、K P（信越化学工業製）、ポリフロー（共栄社油脂化学工業製）、エフトップ（トーケムプロダクツ製）、メガファック（大日本インキ化学工業製）、フロラード（住友スリーエム製）、アサヒガード、サーフロン（旭硝子製）等の各シリーズを挙げることができる。

これらの界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

[増感剤]

前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（A）あるいは他の酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。

これらの増感剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより

、基板との接着性を改善することができる。

さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げる
ことができる。

<溶剤>

ポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、使用時に、固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μm 程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、（ハロゲン化）炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、（非）環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N，N-ジアルキルホルムアミド類、N，N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 γ -ラクトン類、（ハロゲン化）脂肪族炭化水素類、（ハロゲン化）芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-

ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-プロピル、乳酸*i*-プロピル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が好ましい。

前記溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェ

ニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

<レジストパターンの形成>

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理（以下、「PB」という。）を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）等の遠紫外線が好ましいが、酸発生剤（B）の種類に応じて、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

露光後、レジストのみかけの感度を向上させるために、加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特

に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

実施例

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

[化合物 (A) の合成]

以下に記載の方法により、化合物 (A-1) ~ (A-2) を合成した。

合成例 1

t-ブトキシカリウム 2.0 g、テトラヒドロフラン 70 ml および 2-メチルイミダゾール 1.23 g を 200 ml フラスコ容器内に入れ、30 分間攪拌後、2,3-ジヒドロキシルー-n-プロピルブロマイド 2.5 g を t-ブタノール 5 ml に溶解した溶液を加えて、1 時間還流させたのち、さらに 1 N HCl 溶液を 5 ml 加え、終夜放置した。放置後、減圧にて溶媒を除去し、ジクロロメタンで抽出後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムにより乾燥を行った。無水硫酸マグネシウムを除去後、減圧にて溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー（展開液：酢酸メチル／メタノール（重量比 90／10）混合溶液）による精製を行い、1-(2', 3'-ジヒドロキシルプロピル)-2-メチルイミダゾール（以下、「化合物 (A-1)」とする。）1.9 g を得た。得られた化合物の¹H-NMR スペクトルを図 1 に示す。

合成例 2

t-ブトキシカリウム 2.0 g、テトラヒドロフラン 70 ml および 2-メチルイミダゾール 1.23 g を 200 ml フラスコ容器内に入れ、30 分間攪拌後、1,3-ジベンジルプロモベンゼン 1.8 g を t-ブタノール 5 ml に溶解した溶液を加えて、1 時間還流させたのち、減圧にて溶媒を除去後、カラムクロマトグラフィー（展開液：酢酸メチル・メタノール（重量比 90/10）混合溶液）による精製を行い、1,3-ジ（2'-メチルー1'-イミダゾイルメチル）ベンゼン（以下、「化合物（A-2）」とする。）1.2 g を得た。得られた化合物の¹H-NMR スペクトルを図 2 に示す。

〔酸解離性基含有樹脂の合成〕

以下に記載の方法により、酸解離性基含有樹脂（C-1）～（C-10）を合成した。また、得られた酸解離性基含有樹脂（C-1）～（C-10）のM_w及びM_nは、東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

1. 酸解離性基含有樹脂（C-1）

p-アセトキシスチレン 101 g、スチレン 5 g、p-t-ブトキシスチレン 42 g、AIBN 6 g 及び t-ドデシルメルカプタン 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 160 g に溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を 70℃ に保持して 16 時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成した樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加えた後、更にメタノール 300 g、トリエチルアミン 80 g 及び水 15 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解し、次いで大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50℃ で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 M_w が16000、 M_w/M_n が1.7であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、*p*-ヒドロキシスチレンとスチレンと*p*-tert-ブトキシスチレンとの共重合モル比が72:5:23であった。この樹脂を樹脂(C-1)とする。

2. 酸解離性基含有樹脂 (C-2)

p-アセトキシスチレン100 g、アクリル酸tert-ブチル25 g、スチレン18 g、AIBN6 g及びtert-ドデシルメルカプタン1 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230 gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成した樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150 gを加えた後、更にメタノール300 g、トリエチルアミン80 g及び水15 gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解し、次いで大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた樹脂は、 M_w が11500、 M_w/M_n が1.6であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、*p*-ヒドロキシスチレンとアクリル酸tert-ブチルとスチレンとの共重合モル比が61:19:20であった。この樹脂を樹脂(C-2)とする。

3. 酸解離性基含有樹脂 (C-3)

p-アセトキシスチレン97 g、*p*-tert-ブトキシスチレン51 g、AIBN6 gおよびtert-ドデシルメルカプタン1 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル160 gに溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して16時間重合させた。重合後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成した樹脂を凝固精製した。次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150 gを加えた後、更にメタノール300 g、トリエチルアミン80 g及び水15 gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し

、得られた樹脂をアセトンに溶解し、次いで大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが16500、Mw/Mnが1.7であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとp-t-ブトキシスチレンとの共重合モル比が67:33であった。この樹脂を樹脂(C-3)とする。

4. 酸解離性基含有樹脂(C-4)

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)25gを酢酸n-ブチル80gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行った。次いで、この溶液にジ-tert-ブチルジカーボネート49gを加え、更にトリエチルアミン25gを添加し、60℃で7時間反応させた。その後、酢酸n-ブチルを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解し、次いで大量の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが12000、Mw/Mnが1.7であった。また、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の26モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂(C-4)とする。

5. 酸解離性基含有樹脂(C-5)

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)25gをプロピレングリコールモノメチルアセテート100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行った。次いで、この溶液にエチルビニルエーテル4.8gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を沈殿させ、ろ過した後、50℃の真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが13000、Mw/Mnが1.7であった。また、 ^1H -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の34モル%がエトキシエチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂(C-5)とする。

6. 酸解離性基含有樹脂 (C-6)

モル比92:8のp-ヒドロキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン共重合体25gをプロピレングリコールモノメチルアセテート100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行った。次いで、この溶液にエチルビニルエーテル3.3gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を沈殿させ、ろ過した後、50℃の真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが13000、Mw/Mnが1.8であった。また、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%がエトキシキシエチル基で、8モル%がt-ブチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂(C-6)とする。

7. 酸解離性基含有樹脂 (C-7)

モル比90:10のp-ヒドロキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン共重合体25gをプロピレングリコールモノメチルアセテート100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行った。次いで、エチルビニルエーテル3.3gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を沈殿させ、ろ過した後、50℃の真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mwが13000、Mw/Mnが1.01であった。また、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%がエトキシキシエチル基で、10モル%がt-ブチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を樹脂(C-7)とする。

8. 酸解離性基含有樹脂 (C-8)

ノルボルネン5g、無水マレイン酸11g、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン1

1 g 及びメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル 23 g をテトラヒドロフラン 50 g に均一に溶解して、窒素を 30 分吹き込んだ)。次いで、この溶液に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g を加えて、65℃に加熱した。その後、同温度に保って 6 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 g を加えて希釈した後、n-ヘキサン 1000 ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別、乾燥することにより樹脂を得た。得られた樹脂は、M_w が 6100 であり、ノルボルネン、無水マレイン酸、8-ヒドロキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカー 3-エン及びメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルに由来する各繰り返し単位の含有率がそれぞれ 15 モル%、35 モル%、20 モル% 及び 30 モル% の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (C-8) とする。

<9> 酸解離性基含有樹脂 (C-9)

上記一般式 (i) で表される化合物 (但し、R₁₃ はメチル基) 30 g とメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル 20 g をテトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液とした後、窒素を 30 分間吹き込んだ。次いで、この溶液に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g を加え、65℃に加熱した。その後、同温度に保って 6 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 g を加えて希釈した後、n-ヘキサン 1000 ミリリットル中に投入し、析出した白色粉体をろ別、乾燥することにより樹脂を得た。得られた樹脂は、M_w が 12000 であり、上記式 (i) の化合物及びメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルに由来する各繰り返し単位の含有率がそれぞれ 60 モル% 及び 40 モル% の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (C-9) とする。

< 10 > 酸解離性基含有樹脂 (C-10)

攪拌機、寒流冷却器及び温度計を装着した3つ口フラスコに、上記一般式 (i i i) で表される繰り返し単位を形成するシラン化合物 (但し、S i に結合するアルコキシル基はエトキシ基である) 1.52 g、上記一般式 (v i) で表される繰り返し単位を形成するシラン化合物 (但し、S i に結合するアルコキシル基はエトキシ基である) 1.57 g、メチルトリエトキシシラン 1.91 g、4-メチル-2-ペンタノン 15 g、シュウ酸水溶液 (濃度 1.75 質量%) 1.31 g を加えて、攪拌しつつ 80℃ で 6 時間反応させた後、反応容器を氷冷して反応を停止した。その後、反応溶液を分液ロートに移して水層を廃棄し、更に有機層にイオン交換水を加えて水洗し、反応液が中性になるまで水洗を繰り返した。その後、有機層を減圧留去することにより樹脂 (C-10) を得た。

実施例および比較例

表 1 (但し、部は重量に基づく) に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径 0.2 μ m のメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートしたのち、表 2 に示す条件で P B を行って、表 2 に示す膜厚でレジスト被膜を形成した。

次いで、K r F エキシマレーザー (表 2 中、「K r F」と表示) を用いた実施例では、(株) ニコン製ステッパー NSR 2205 EX 12 B (開口数 0.55) を用い、A r F エキシマレーザー (表 2 中、「A r F」と表示) を用いた実施例では、ニコン製 A r F エキシマレーザー露光装置 (開口数 0.55) を用い、F₂ エキシマレーザー (表 1 中、「F 2」と表示) を用いた実施例では、Ultratech 社製 F₂ エキシマレーザー露光装置 XLS (開口数 0.60) を用い、また電子線を用いた実施例では、日立製作所 (株) 製直描用電子線描画

装置HL700(加速電圧30KeV)を加速電圧50KeVに改良した装置を用いて、表2に示す条件で露光を行ったのち、表2に示す条件でPEBを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を、表2に併せて示す。

ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度：

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光し、直ちにPEBを行って、アルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0.22 μ mのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

解像度：

最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の最小寸法(μ m)を解像度とした。

保存安定性：

上記の方法で感放射線性樹脂組成物を調製し、感度を算出した被験サンプルを室温で1月静置し、再び感度を算出したときに、最初に算出した感度から比較して10%以上感度に変化しているものを「不良」、変化していないものを「良好」とした。

化合物(A)、酸発生剤(B)、その他の酸拡散制御剤、他の添加剤および溶剤は、下記のとおりである。

化合物(A)：

A-1：1-(2', 3'-ジヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール

A-2：1, 3-ジ(2'-メチル-1'-イミダゾイルメチル)ベンゼン

A-3 : 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール

A-4 : 1-ベンジルイミダゾール

酸発生剤 (B) :

B-1 : ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-2 : *n*-トリフルオロメタンスルホンilオキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド

B-3 : ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン

B-4 : トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-5 : 4-*n*-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロブタンスルホネート

アルカリ可溶性樹脂 :

D-1 : *p*-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体 (共重合モル比=78/22、 $M_w=3,100$ 、 $M_w/M_n=1.13$ 、日本曹達 (株) 製 VPS 3020)

架橋剤 :

E-1 : N, N, N, N-テトラ (メトキシメチル) グリコールウリル

その他の酸拡散制御剤 :

a-1 : トリ-*n*-オクチルアミン

添加剤 :

F-1 : デオキシコール酸 *t*-ブチル

溶剤 :

G-1 : 乳酸エチル

G-2 : 3-エトキシプロピオン酸エチル

G-3 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

G-4 : 2-ヘプタノン

G-5 : シクロヘキサノン

表 1

括弧内の単位：部

	酸拡散制御剤	酸発生剤	酸解離性基含 有樹脂	アルカリ溶解 性樹脂	架橋剤	添加剤	溶剤
実施例 1	A-2 (0.3)	B-1 (3)	C-5 (65) C-4 (35)				G-1 (250) G-3 (550)
実施例 2	A-1 (0.25)	B-2 (4)	C-5 (70) C-3 (30)				G-3 (800)
実施例 3	A-2 (0.3)	B-2 (3)	C-7 (100)				G-1 (250) G-3 (550)
実施例 4	A-4 (0.4)	B-2 (4)	C-1 (100)				G-1 (800)
実施例 5	A-2 (0.3)	B-1 (3)	C-2 (100)				G-1 (400) G-3 (400)
実施例 6	A-3 (0.4)	B-2 (5)	C-3 (100)				G-1 (400) G-3 (400)
実施例 7	A-2 (0.1) A-4 (0.2)	B-2 (5)	C-6 (100)				G-1 (250) G-3 (550)
実施例 8	A-3 (0.3)	B-3 (3)	C-7 (100)				G-1 (250) G-3 (550)
実施例 9	A-2 (0.2)	B-5 (4)	C-8 (100)			F-1 (10)	G-4 (500) G-5 (100)
実施例 10	A-2 (0.3)	B-4 (1) B-5 (2)	C-9 (100)				G-4 (600)
実施例 11	A-4 (0.3)	B-4 (3)	C-1 (100)				G-1 (400) G-3 (400)
実施例 12	A-3 (0.1)	B-4 (1.5)	C-10 (100)				G-4 (900)
実施例 13	A-2 (0.2)	B-4 (3)		D-1 (100)	E-1 (7)		G-1 (550) G-2 (250)
比較例 1	a-1 (0.2)	B-3 (5)	C-5 (65) C-4 (35)				G-1 (250) G-3 (550)
比較例 2	a-1 (0.3)	B-1 (4)	C-2 (100)				G-1 (400) G-3 (400)

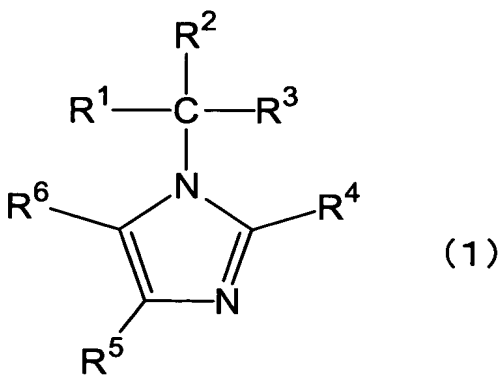
Table 2

	膜厚 (Å)	PB 条件	露光光源	PEB 条件	解像度 (μm)	感度	保存安定性
実施例 1	5,000	100°C, 90 秒	KrF	110°C, 90 秒	0.15	32 mJ	良好
実施例 2	5,000	100°C, 90 秒	KrF	110°C, 90 秒	0.15	33 mJ	良好
実施例 3	5,000	100°C, 90 秒	KrF	100°C, 90 秒	0.15	35 mJ	良好
実施例 4	5,000	120°C, 90 秒	KrF	130°C, 90 秒	0.14	35 mJ	良好
実施例 5	5,000	120°C, 90 秒	KrF	140°C, 90 秒	0.16	37 mJ	良好
実施例 6	5,000	120°C, 90 秒	KrF	130°C, 90 秒	0.15	41 mJ	良好
実施例 7	5,000	100°C, 90 秒	KrF	110°C, 90 秒	0.15	32 mJ	良好
実施例 8	5,000	100°C, 90 秒	KrF	110°C, 90 秒	0.15	36 mJ	良好
実施例 9	4,000	130°C, 90 秒	ArF	140°C, 90 秒	0.15	70 mJ	良好
実施例 10	4,000	130°C, 90 秒	ArF	140°C, 90 秒	0.15	75 mJ	良好
実施例 11	3,000	120°C, 90 秒	電子線	130°C, 90 秒	0.14	3 μC	良好
実施例 12	1,000	130°C, 90 秒	F2	110°C, 90 秒	0.13	19 mJ	良好
実施例 13	5,000	90°C, 60 秒	KrF	110°C, 60 秒	0.14	25 mJ	良好
比較例 1	5,000	100°C, 90 秒	KrF	110°C, 90 秒	0.16	36 mJ	不良
比較例 2	5,000	120°C, 90 秒	KrF	140°C, 90 秒	0.16	37 mJ	不良

本発明により、活性放射線、例えばK r Fエキシマレーザー、A r FエキシマレーザーあるいはF₂エキシマレーザーに代表される遠紫外線および電子線に感応する化学増幅型レジストとして、解像度、組成物としての保存安定性に優れる感放射性樹脂組成物を提供できる。

特許請求の範囲

1. (A) 下記一般式 (1) で表される化合物、
(B) 感放射線性酸発生剤、並びに
(C) 下記 (イ) または (ロ)
(イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂
(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤
を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

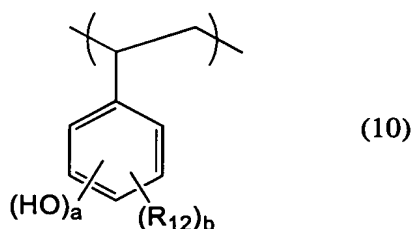


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、互いに独立に、水素原子、シアノ基、炭素数 1～20 の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素数 3～20 の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素数 2～20 のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、 $R_1 \sim R_6$ から選ばれる 2 つが相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環を形成してもよく、これらを介して二量体を形成していてもよい。)

2. (B) 感放射線性酸発生剤がオニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物およびオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

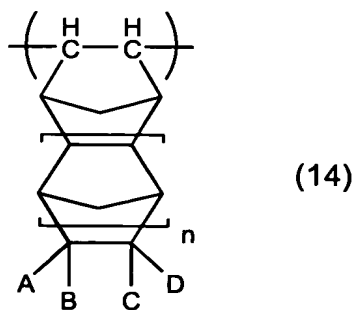
3. (B) 感放射線性酸発生剤が、オニウム塩化合物およびオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である、請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

4. (C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が下記一般式(10)で表される繰り返し単位を有する請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

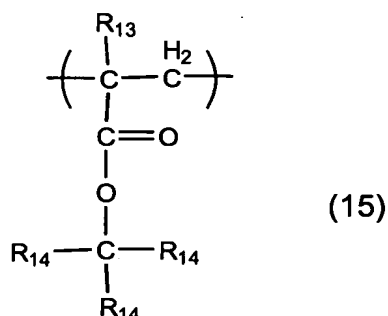


(式中、 R_{12} は水素原子又は一価の有機基を示す。また a および b は1から3の自然数を表す。)

5. (C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が下記一般式(14)で表される繰り返し単位および下記一般式(15)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも一種を有する請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

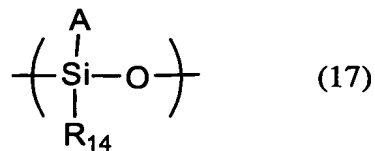
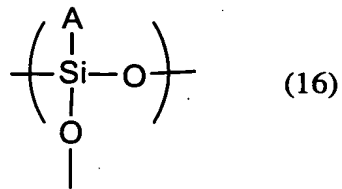


(式中、AおよびBは互いに独立に水素原子または酸解離性基を示し、かつAおよびBの少なくとも1つが酸解離性基であり、DおよびEは互いに独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の1価のアルキル基を示し、nは0～2の整数である。)



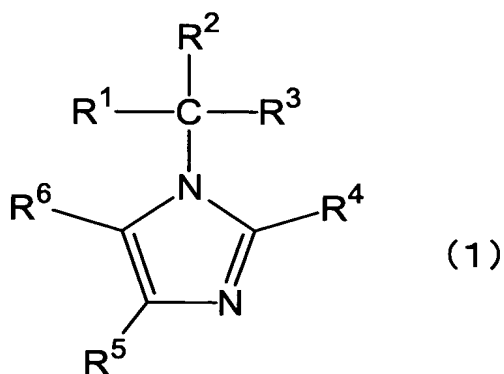
(式中、 R_{13} は水素原子またはメチル基を示し、各 R_{14} は互いに独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは何れか2つの R_{14} が互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに置換されても良い炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの R_{14} が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換されても良い炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基である。)

6. (C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂が下記一般式(16)で表される繰り返し単位および下記一般式(17)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも一種を有する請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。



(式中、Aは互いに独立に酸解離性基を有する1価の有機基を示し、R₁₄は置換しても良い炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基を示す。)

7. (A) 下記一般式(1)で表される化合物、
 (B) 感放射線性酸発生剤、
 (D) アルカリ可溶性樹脂、並びに
 (E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物
 を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ およびR₆ は、互いに独立に、水素原子、シアノ基、炭素数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素数3～20の置換若しくは非置換の脂環族基、炭素数2～20のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基を示し、R₁～R₆ から選ばれる2つが相互に結合して、ヘテロ原子を含んでもよい環を

形成してもよく、これらを介して二量体を形成していてもよい。)

8. (B) 感放射線性酸発生剤がオニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物およびオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である請求項 7 記載の感放射線性樹脂組成物。

9. (B) 感放射線性酸発生剤が、オニウム塩化合物およびオキシムスルホネート化合物から選ばれる少なくとも一種である、請求項 7 記載の感放射線性樹脂組成物。

要約書

(A) 1-置換イミダゾール類、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに
(C) (イ) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂または(ロ) アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物、ならびに(A)、(B)、(D) アルカリ可溶性樹脂、および(E) 酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。本発明の感放射線性樹脂組成物は活性放射線、例えば、g線、i線等の紫外線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、EUV等の遠紫外線、および電子線に感応する微細加工に適した化学増幅型レジストとして、解像度、組成物としての保存安定性に優れる。